

УДК 621.383.51

**Сокол Євген Іванович**, д-р. техн. наук, проф., член-кор. НАНУ, тел. 706-32-13. E-mail: [sokol@kpi.kharkov.ua](mailto:sokol@kpi.kharkov.ua)  
**Клочко Наталя Петрівна**, канд. техн. наук, старш. наук. співроб., тел. +380973916406. E-mail: [klochko\\_np@mail.ru](mailto:klochko_np@mail.ru)

**Кривошеєв Сергій Юрійович**, канд. техн. наук, проф., тел. +380667109928. E-mail: [serg@kpi.kharkov.ua](mailto:serg@kpi.kharkov.ua)

**Момотенко Олександра Віталіївна**, аспірант, тел. +380968815858. E-mail: [malexa@e-mail.ua](mailto:malexa@e-mail.ua) ( [orcid.org/0000-0002-9965-456X](https://orcid.org/0000-0002-9965-456X))

**Любов Віктор Миколаєвич**, наук. співроб., тел. +380506152293. E-mail: [lybov@onet.com.ua](mailto:lybov@onet.com.ua)

**Копач Володимир Романович**, канд. техн. наук, старш. наук. співроб., тел. +380973901614.

E-mail: [kopach\\_vr@mail.ru](mailto:kopach_vr@mail.ru)

**Кіріченко Михайло Валерійович**, канд. техн. наук, тел. +380577315691. E-mail: [kirichenko.mv@gmail.com](mailto:kirichenko.mv@gmail.com) ( [orcid.org/0000-0002-4847-506X](https://orcid.org/0000-0002-4847-506X))

**Зайцев Роман Валентинович**, канд. техн. наук, тел. +380572670840. E-mail: [zaitsev.poman@gmail.com](mailto:zaitsev.poman@gmail.com) ( [orcid.org/0000-0003-2286-8452](https://orcid.org/0000-0003-2286-8452))

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків, Україна, вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002.

**Волкова Неоніла Дмитрівна**, канд. хім. наук, проф., Національний аерокосмічний університет ім. М. Є. Жуковського "Харківський авіаційний інститут", Харків, Україна, вул. Чкалова, 17, м. Харків, Україна, 61070. тел. +380503034545. E-mail: [licev@khai.edu](mailto:licev@khai.edu)

### НАПІВПРОВІДНИКОВІ ШАРИ СУЛЬФІДУ ОЛОВА ДЛЯ ТОНКОПЛІВКОВИХ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Представлена економічна і придатна для використання в масовому виробництві методика отримання моноссульфіду олова з орторомбічною структурою герценбергіта шляхом сульфурізації в парах сірки плівок металу, електроосаджених зі стандартного електроліту олов'янування. Синтезований полікристалічний матеріал SnS є електронним напівпровідником з оптимальними для використання в сонячних елементах шириною забороненої зони і коефіцієнтом оптичного поглинання.

**Ключові слова:** електроосадження, сульфід олова, сонячний елемент, прекурсор, сульфурізація

**Сокол Евгений Иванович**, докт. техн. наук, проф., член-кор. НАНУ, тел. 706-32-13. E-mail: [sokol@kpi.kharkov.ua](mailto:sokol@kpi.kharkov.ua)

**Клочко Наталья Петровна**, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., тел. +380973916406. E-mail: [klochko\\_np@mail.ru](mailto:klochko_np@mail.ru)

**Кривошеев Сергей Юрьевич**, канд. техн. наук, проф., тел. +380667109928. E-mail: [serg@kpi.kharkov.ua](mailto:serg@kpi.kharkov.ua)

**Момотенко Александра Витальевна**, тел. +380968815858. E-mail: [malexa@e-mail.ua](mailto:malexa@e-mail.ua) ( [orcid.org/0000-0002-9965-456X](https://orcid.org/0000-0002-9965-456X))

**Любов Виктор Николаевич**, науч. сотр. тел. +380506152293. E-mail: [lybov@onet.com.ua](mailto:lybov@onet.com.ua)

**Копач Владимир Романович**, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., тел. +380973901614. E-mail: [kopach\\_vr@mail.ru](mailto:kopach_vr@mail.ru)

**Кириченко Михаил Валерьевич**, канд. техн. наук, тел. +380577315691. E-mail: [kirichenko.mv@gmail.com](mailto:kirichenko.mv@gmail.com) ( [orcid.org/0000-0002-4847-506X](https://orcid.org/0000-0002-4847-506X))

**Зайцев Роман Валентинович**, канд. техн. наук, тел. +380572670840. E-mail: [zaitsev.poman@gmail.com](mailto:zaitsev.poman@gmail.com) ( [orcid.org/0000-0003-2286-8452](https://orcid.org/0000-0003-2286-8452))

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина, ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002.

**Волкова Неонила Дмитриевна**, канд. хим. наук, проф., Национальный аэрокосмический университет им. М.Е. Жуковского "Харьковский авиационный институт", Харьков, Украина, ул. Чкалова, 17, г. Харьков, Украина, 61070. тел. +380503034545. E-mail: [licev@khai.edu](mailto:licev@khai.edu)

### ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СЛОИ СУЛЬФИДА ОЛОВА ДЛЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Представлена экономичная и пригодная для использования в массовом производстве методика получения моноссульфида олова с орторомбической структурой герценбергита путем сульфуризации в парах серы пленок металла, электроосажденных из стандартного электролита оловянирования. Синтезированный поликристаллический материал SnS является электронным полупроводником с оптимальными для использования в солнечных элементах шириной запрещенной зоны и коэффициентом оптического поглощения.

**Ключевые слова:** электроосаждение, сульфид олова, солнечный элемент, прекурсор, сульфуризация

**Sokol Eugene Ivanovich**, Dr. Eng. Sc., Prof., Corr. Mem. of National Academy of Sciences, tel. 706-32-13. E-mail: [sokol@kpi.kharkov.ua](mailto:sokol@kpi.kharkov.ua)

**Klochko Natalya Petrivna**, PhD, Senior Staff Scientist, tel. +380973916406. E-mail: [klochko\\_np@mail.ru](mailto:klochko_np@mail.ru)

**Krivosheyev Sergey Yurievich, PhD**, Prof., tel. +380667109928. E-mail: [serg@kpi.kharkov.ua](mailto:serg@kpi.kharkov.ua)

**Momotenko Olexandra Vitalievna**, tel. +380968815858. E-mail: [malexa@e-mail.ua](mailto:malexa@e-mail.ua) ( [orcid.org/0000-0002-9965-456X](http://orcid.org/0000-0002-9965-456X))

**Lyubov Victor Mykolayovich**, research assistant, tel. +380506152293. E-mail: [lybov@onet.com.ua](mailto:lybov@onet.com.ua)

**Kopach Volodymir Romanovich, PhD**, Senior Staff Scientist, tel. +380973901614. E-mail: [kopach\\_vr@mail.ru](mailto:kopach_vr@mail.ru)

**Kirichenko Mykolay Valeriyovich, PhD** tel. +380577315691. E-mail: [kirichenko.mv@gmail.com](mailto:kirichenko.mv@gmail.com) ( [orcid.org/0000-0002-4847-506X](http://orcid.org/0000-0002-4847-506X))

**Zaitsev Roman Valentynovich, PhD** tel. +380572670840. E-mail: [zaitsev.poman@gmail.com](mailto:zaitsev.poman@gmail.com) ( [orcid.org/0000-0003-2286-8452](http://orcid.org/0000-0003-2286-8452))

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine, Str. Frunze, 21, Kharkiv, Ukraine, 61002.

**Volkova Neonila Dmitrievna, PhD**, Prof., National Aerospace University "Kharkiv Aviation Institute", Kharkiv, Ukraine, Str. Chkalova, 17, Kharkiv, Ukraine, 61070. tel. +380503034545. E-mail: [licev@khai.edu](mailto:licev@khai.edu)

## SEMICONDUCTING LAYERS FOR TIN SULFIDE THIN FILM SOLAR CELLS

*A comparative analysis of two techniques for the electrochemical deposition of tin sulfide base layers for thin film solar cells has been fulfilled. One-step technique consisted in a direct electrodeposition of tin sulfide semiconductor layers proved to be ineffective. A new economical two-stage technique suitable for use in mass production is presented for producing of orthorhombic herzenbergite type tin monosulfide ( $\beta$ -SnS) by sulfuration of tin films electrodeposited from a standard electrolyte in sulfur vapor. The synthesized polycrystalline SnS is an electronic semiconductor with resistivity  $\rho_{\text{SnS}} \approx 5 - 9 \text{ k}\Omega \text{ cm}$ . The SnS films are characterized by direct optical transitions, band gap  $E_g \approx 1.1 - 1.2 \text{ eV}$  and optical absorption coefficient  $\alpha = (3 - 3.5) 10^4 \text{ cm}^{-1}$  in the visible and near-infrared spectra. Hence on the amount of physical and chemical characteristics they are promising for use as base layers of thin film solar cells of a new generation.*

**Keywords:** electrodeposition, tin sulfide, solar cell, precursor, sulfuration

### Вступ

Розвиток фотовольтаїки дозволив в 2013 р. досягти рівня встановленої потужності батарей на основі сонячних елементів (СЕ) в цілому в усьому світі понад 100 ГВт. Прогнози на кінець XXI-го століття – це 100 ТВт встановленої потужності електроенергії, що буде отримуватися за рахунок СЕ. Але на шляху до досягнення настільки грандіозної мети існують дві основні перешкоди [1–12]. Перша з них – це висока вартість монокристалічних кремнієвих пластин, на яких базується переважна більшість сучасних стабільно працюючих СЕ. Для їх заміни на менш матеріаломісткі аналоги розроблено ефективні тонкоплівкові сонячні елементи, в яких товщина поглинаючого напівпровідникового шару становить лише декілька мікрометрів. Основою таких елементів є тонкі шари телуриду кадмію ( $\text{CdTe}$ ) або диселеніду міді, індію і галію ( $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ ). Нажаль, деякі складові хімічних сполук  $\text{CdTe}$  і  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  є токсичними та цінними елементами, вміст яких у земній корі є дуже незначним, що завадить широкомасштабному виготовленню СЕ на їх основі. Останні обставини становлять другу важливу сучасну перешкоду для розвитку фотовольтаїки і обумовлюють пошук недефіцитних, недорогих і безпечних для навколишнього середовища напівпровідникових матеріалів, які можуть стати базовими шарами тонкоплівкових сонячних елементів. Серед перспективних матеріалів сульфід олова ( $\text{SnS}$ ) відповідає вимогам фотовольтаїки, оскільки, з одного боку, за своїми фізико-хімічними характеристиками має теоретичні передумови створення СЕ на базі  $\text{SnS}$  з ККД 25% [8], а з іншого, є придатним для широкого поширення таких фотовольтаїчних приладів завдяки дешевизні і доступності олова і сірки.

На сьогоднішній день для створення однофазних шарів  $\text{SnS}$  використовуються як вакуумні [3–5, 13] і парові технології [7–8], що реалізуються за допомогою складного обладнання, так і прості та доступні рідиннофазні хімічні методи, зокрема електрохімічне осадження [1–2, 6, 9, 11–12, 14]. При цьому більшість дослідників повідомляє про синтез плівок  $\text{SnS}$  з орторомбічною структурою герценбергіта (Herzenbergite,  $\beta$  -  $\text{SnS}$ ) [3, 5–6, 9, 11]. Проте авторами [14] методом рідиннофазного хімічного осадження отримано плівки  $\text{SnS}$  з кубічною структурою цинкової обманки (zinc blende), а групою вчених [4, 13] вакуумним методом «гарячої стінки» виготовлялися шари сульфиду олова з орторомбічною структурою  $\alpha$ - $\text{SnS}$ . Дані про оптичну ширину забороненої зони тонких плівок  $\text{SnS}$  залежно від методу

отримання за різними даними [1–14] варіюються дуже широко – від 1,0 до 1,86 еВ. Найбільш часто згадуються оптимальні для використання цього матеріалу у якості базового шару СЕ оптична ширина забороненої зони для прямих переходів  $E_g = 1.3$  еВ і  $E_g = 1.1$  еВ – для непрямих. Дуже сильно різняться також дані про тип провідності (отримують як *n*-SnS, так і *p*-SnS) і про електричні властивості напівпровідникових плівок SnS, виготовлених різними методами. Таким чином, незважаючи на актуальність використання тонкоплівкового матеріалу SnS, його не можна вважати достатньо вивченим. З іншого боку, оскільки максимальне значення ККД СЕ на основі сульфиду олова, досягнуте на сьогоднішній день, становить лише 2.04 % [7], не можна говорити і про існування оптимізованої технології створення плівок SnS для фотовольтаїки.

Метод електрохімічного катодного осадження поєднує в собі простоту, доступність і придатність для широкомасштабного виробництва із прецизійним контролем параметрів процесу виготовлення плівок. За одностадійною методикою сульфід олова отримують безпосередньо в процесі електроосадження, оскільки електроліт містить одночасно сіль олова  $\text{Sn}^{2+}$  і джерело сірки, найчастіше – тіосульфат натрію ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Альтернативний одностадійному двостадійний процес виготовлення шарів SnS полягає в електрохімічному осадженні прекурсорів у вигляді плівок олова і в подальшій їх сульфурізації шляхом обробки в парах сірки при підвищених температурах. Дана робота присвячена порівнянню двох вищенаведених методик електрохімічного виготовлення прекурсорів сульфиду олова, а також вивченню структури, оптичних та електричних властивостей плівок сульфиду олова, отриманих сульфурізацією прекурсорів у вигляді шарів Sn, електрохімічно осаджених зі стандартного стабільного концентрованого пірофосфатного електроліту, який широко застосовується в гальванічних цехах машинобудівних підприємств [15–16].

Електрохімічне осадження прекурсорів в стаціонарному та імпульсному режимах з розбавлених електролітів, що містили одночасно іони олова  $\text{Sn}^{2+}$  і тіосульфат-іони, приводило до виготовлення на підкладках FTO напівпрозорих плівок коричневого кольору. Рентген-дифрактометричний аналіз структури цих плівок виявив, що єдиною добре сформованою кристалічною фазою в них є Sn тетрагональної модифікації (JCPDS PDF # 040673). На рентгенівських дифрактограмах всіх зразків спостерігалися гало, які, не виключно, могли відповідати рентгеноаморфним фазам якихось із сульфідів олова. Однак усі багаточисленні спроби сульфурізації таких прекурсорів для отримання шарів SnS виявилися невдалими.

Надалі було досліджено двостадійний процес – електрохімічне осадження шарів олова і їх сульфурізацію в реакторі в парах сірки. Рентген-дифрактометричний аналіз показав, що олово має характерну для електроосаджених з пірофосфатного електроліту плівок цього металу [17] тетрагональну модифікацію (JCPDS PDF # 040673), є дрібнозернистим матеріалом (розмір областей когерентного розсіювання ОКР = 55 нм) полікристалічним з незначною аксіальною текстурою в напрямку  $\langle 100 \rangle$ . Мікронапруги  $\varepsilon$  і відносні зміни параметрів ґратки в електроосаджених шарах Sn мають порядок величин  $10^{-3}$ . Електроосаджені плівки олова були суцільними, мали гарну адгезію до підкладок FTO і покривали їх рівномірно.

Сульфурізація олов'яних прекурсорів забезпечувала утворення добре зчеплених з прозорим електропровідним оксидом (FTO) шарів темно-сірого кольору з рівною поверхнею, які за даними рентгенівської дифрактометрії склалися з полікристалічного моносульфиду олова з орторомбічною структурою герценбергіта  $\beta$ -SnS (JCPDS PDF # 390354). Плівки сульфиду олова були нетекстурованими і не містили домішкових фаз. Розрахунок параметрів ґратки виявив дещо збільшені значення постійних ґратки і, відповідно, об'єму всієї кристалічної ґратки  $\beta$ -SnS. Шар сульфиду олова був утворений вдвічі більшими кристалітами (ОКР = 110 нм), ніж вихідний олов'яний прекурсор.

Оптичні спектри пропускання і відбиття сульфурізованих плівок показали, що всі виготовлені шари сульфиду олова є майже непрозорими і мало відбивають видиме світло, причому як пропускання  $T$ , так і відбиття  $R$  зменшуються із збільшенням товщин плівок SnS.

Розрахунок на підставі даних  $T(\lambda)$  і  $R(\lambda)$  коефіцієнтів оптичного поглинання  $\alpha(\lambda)$  плівок SnS дав середні значення  $\alpha = (3 - 3.5) \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  у видимому і ближньому інфрачервоному діапазоні, що свідчить про значне поглинання світла виготовленими шарами сульфиду олова – важливий параметр для їх застосування в тонкоплівкових СЕ. Експериментально визначено, що даний напівпровідниковий матеріал є прямозонним і має ширину забороненої зони  $E_g \approx 1 - 1.2 \text{ eV}$ , що є сприятливим для його застосування у якості поглинаючого шару тонкоплівкового СЕ. Показано, що для одержаних шарів SnS непрямі оптичні переходи не є типовими, оскільки екстраполяція на вісь абсцис  $h\nu$  функції  $(\alpha(h\nu))^{1/2}$  дає від'ємні значення ширини забороненої зони для непрямих дозволених оптичних переходів.

Дослідження виготовлених шарів SnS методом термозонда показали, що всі вони є електронними напівпровідниками, тобто мають  $n$ -тип провідності. Прямолінійний характер залежностей на темнових вольт-амперних характеристик (ВАХ) в діапазоні значень сили струму  $\pm 100 \text{ мА}$  підтвердив формування омичних контактів між індієм (In) і плівками сульфиду олова, а також між In і підкладкою з FTO. Розрахунок на підставі темнових ВАХ питомого опору шарів SnS дав значення  $\rho_{SnS} \approx 5 - 9 \text{ КОМ}\cdot\text{см}$ , прийнятні для використання цих плівок у якості абсорберів тонкоплівкових сонячних елементів.

Отже, нами розроблено економічну і придатну для використання у масовому виробництві методику отримання полікристалічних шарів моносульфиду олова з орторомбічною структурою герценбергіта  $\beta$ -SnS шляхом сульфурізації в парах сірки в реакторі, придатному для багаторазового використання, плівок металу, електроосаджених зі стандартного електроліту. Продемонстровано можливість одночасного виготовлення декількох пластин з монофазними шарами SnS, що мають ідентичні структуру і властивості. Синтезований нами полікристалічний матеріал SnS є електронним напівпровідником з питомим опором  $\rho_{SnS} \approx 5 - 9 \text{ КОМ}\cdot\text{см}$ . Отримані плівки SnS характеризуються прямими оптичними переходами, шириною забороненої зони  $E_g \approx 1.1 - 1.2 \text{ eV}$  і коефіцієнтом оптичного поглинання  $\alpha = (3 - 3.5) \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  у видимому і ближньому інфрачервоному діапазоні, і таким чином, за сумою фізико-хімічних характеристик є перспективними для використання у якості базових шарів тонкоплівкових сонячних елементів.

#### Список використаної літератури

1. Abdel Haleem A. M. Experimental determination of band offsets at the SnS/CdS and SnS/InSxO<sub>y</sub> heterojunctions / A. M. Abdel Haleem, M. Ichimura // J. Appl. Phys. – 2010. – V. 107. – P. 034507-1 – 034507-5.
2. Mariappan R. Structural and optical characterization of SnS thin films by electrodeposition technique / R. Mariappan, M. Ragavendar, V. Ponnuswamy // Optica Applicata. – 2011. – V. XLI. – N 4. – P. 989–997.
3. Cifuentes C. Optical and structural studies on SnS films grown by co-evaporation / C. Cifuentes, M. Botero, E. Romero, C. Calderón, G. Gordillo // Brazilian Journal of Physics. – 2006. – V. 36. – N 3B. – P. 1046–1049.
4. Башкиров С.А. Физические свойства тонких пленок SnS, полученных методом горячей стенки/ С.А. Башкиров, В.Ф. Гременок, В.А. Иванов // ФТП. – 2011. – Т. 45. – N. 6. – С. 765–769. Режим доступа: [URL:http://journals.ioffe.ru/ftp/2011/06/p765-769.pdf](http://journals.ioffe.ru/ftp/2011/06/p765-769.pdf).
5. Devika M. Ohmic contacts to SnS films: Selection and estimation of thermal stability/ M. Devika, N. Koteeswara Reddy, F. Patolsky, K. R. Gunasekhar // J. Appl. Phys. – 2008. – V. 104. – P. 124503-1– 124503 -6.
6. Patel T. H. Influence of deposition time on structural and optical properties of chemically deposited SnS thin films / T. H. Patel // The Open Surface Science Journal. – 2012. – V. 4. – P. 6–13.
7. Sinsermsuksakul P. Enhancing the efficiency of SnS solar cells via band-offset engineering with a zinc oxysulfide buffer layer / P. Sinsermsuksakul, K. Hartman, S. B. Kim, J. Heo, L. Sun, H. H. Park, R. Chakraborty, T. Buonassisi, Gordon // Appl. Phys. Lett. - 2013. - V. 102. - P. 053901-1 – 053901-5.
8. Park J. Preparation of SnS thin films by MOCVD method using single source precursor, bis(3-mercapto-1-propanethiolato) Sn(II) / J. Park, M. Song, W. M. Jung, W. Y. Lee, J. Lee, H. Kim, I.-W. Shim // Bull. Korean Chem. Soc. – 2012. – V. 33. – N 10. – P. 3383–3386.
9. Yue G. H. Characterization and optical properties of the single crystalline SnS nanowire arrays / G. H. Yue, L. S. Wang, X. Wang, Y. Z. Chen, D. L. Peng // Nanoscale Res Lett. – 2009. – V. 4. – P. 359–363.
10. Burton L. A. Band alignment in SnS thin-film solar cells: Possible origin of the low conversion efficiency / L. A. Burton, A. Walsh // Appl. Phys. Lett. – 2013. – V. 102. – P. 132111-1 – 132111-3.
11. Zhao M. Facile synthesis of SnS microrods films prepared by electrochemical deposition / M. Zhao, Y. Du, X. Yang // Applied Mechanics and Materials. –2013. – V. 299. – P. 183–186.
12. Cheng S. Characterization of SnS films prepared by constant-current electro-deposition / S. Cheng, Y. Chen, C. Huang, G. Chen // Thin Solid Films. – 2006. – V. 500. – P. 96 –100.

13. Башкиров С. А. Микроструктура и электрические свойства тонких пленок SnS / С.А. Башкиров, В. Ф. Гременок, В. А. Иванов, В. В. Шевцова // Физика твердого тела/ – 2012. – Т. 54. – N 12. – С. 2372–2377. – Режим доступа: [URL:http://journals.ioffe.ru/ftt/2012/12/p2372-2377.pdf](http://journals.ioffe.ru/ftt/2012/12/p2372-2377.pdf).
14. Akkari A. Chemically deposited tin sulphide / A. Akkari, C. Guasch, N. Kamoun-Turki // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – V. 490. – P. 180–183.
15. Грилихес С. Я. Электролитические и химические покрытия / С. Я. Грилихес, К. И. Тихонов // Химия, Ленинград. – 1990. – 288 с.
16. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П. С. Мельников // Машиностроение, Москва. – 1979. – 296 с.
17. Klochko N. P. Structure and properties of electrodeposited films and film stacks for precursors of chalcopyrite and kesterite solar cells / N. P. Klochko, G. S. Khrypunov, N. D. Volkova, V. R. Kopach, A. V. Momotenko, V. N. Lyubov // Semiconductors. – 2014. – V. 48. – N 4. – P. 521–530.

#### References

1. Abdel Haleem, & A. M., Ichimura, M. (2010), Experimental determination of band offsets at the SnS/CdS and SnS/InSxOy heterojunctions, *J. Appl. Phys.*, V. 107, P. 034507-1 – 034507-5.
2. Mariappan, R., & Ragavendar, M., Ponnuswamy, V. (2011), Structural and optical characterization of SnS thin films by electrodeposition technique, *Optica Applicata*, V. XLI, no. 4, P. 989–997.
3. Cifuentes, C., & Botero, M., Romero, E., Calderón, C., Gordillo, G. (2006), Optical and structural studies on SnS films grown by co-evaporation, *Brazilian Journal of Physics*, V. 36, no. 3B, P. 1046–1049.
4. Bashkirov, S. A., & Gremenok, V. F., Ivanov, V. A. (2011), Physical properties of SnS thin films produced by hot wall deposition method [Fizicheskiye svoystva tonkikh plenok SnS, poluchennykh metodom goryachey stenki], *FTP*, V. 45, no. 6, P. 765–769. Available at: <http://journals.ioffe.ru/ftp/2011/06/p765-769.pdf>.
5. Devika, M., & Koteeswara Reddy, N., Patolsky, F., Gunasekhar, K. R. (2008), Ohmic contacts to SnS films: Selection and estimation of thermal stability, *J. Appl. Phys.*, V. 104, P. 124503-1– 124503-6.
6. Patel T. H. (2012), Influence of deposition time on structural and optical properties of chemically deposited SnS thin films, *The Open Surface Science Journal*, V. 4, P. 6–13.
7. Sinsermsuksakul, P., & Hartman, K., Kim, S. B., Heo, J., Sun, L., Park, H. H., Chakraborty, R., Buonassisi, T., Gordon. (2013), Enhancing the efficiency of SnS solar cells via band-offset engineering with a zinc oxysulfide buffer layer, *Appl. Phys. Lett.*, V. 102, P. 053901-1 – 053901-5.
8. Park, J., & Song, M., Jung, W. M., Lee, W. Y., Lee, J., Kim, H., Shim, I.-W. (2012), Preparation of SnS thin films by MOCVD method using single source precursor, bis(3-mercapto-1-propanethiolato) Sn(II), *Bull. Korean Chem. Soc.*, V. 33, no. 10, P. 3383–3386.
9. Yue, G. H., & Wang, L. S., Wang, X., Chen, Y. Z., Peng, D. L. (2009), Characterization and optical properties of the single crystalline SnS nanowire arrays, *Nanoscale Res Lett*, V. 4, P. 359–363.
10. Burton, L. A., & Walsh, A. (2013), Band alignment in SnS thin-film solar cells: Possible origin of the low conversion efficiency, *Appl. Phys. Lett.*, V. 102, P. 132111-1 – 132111-3.
11. Zhao, M., & Du, Y., Yang, X. (2013), Facile synthesis of SnS microrods films prepared by electrochemical deposition, *Applied Mechanics and Materials*, V. 299, P. 183–186.
12. Cheng, S., & Chen, Y., Huang, C., Chen, G. (2006), Characterization of SnS films prepared by constant-current electro-deposition, *Thin Solid Films*, V. 500, p. 96–100.
13. Bashkirov, S.A., & Gremenok, V.F., Ivanov, V.A., Shevtsova, V.V. (2012), Microstructure and electrical properties of thin films of SnS [Mikrostruktura i elektricheskiye svoystva tonkikh plenok SnS], *Solid State Physics*, V. 54, no. 12, P. 2372–2377. Available at: <http://journals.ioffe.ru/ftt/2012/12/p2372-2377.pdf>.
14. Akkari, A., & Guasch, C., Kamoun-Turki, N. (2010), Chemically deposited tin sulphide, *Journal of Alloys and Compounds*, V. 490, P. 180–183.
15. Griliches, S. Y., & Tikhonov, K. I. (1990) Electrolytic and chemical coatings [Elektroliticheskiye i khimicheskiye pokrytiya], *Chemistry*, Leningrad, 288 p.
16. Melnikov, P. S. (1979) Handbook of electroplating in engineering [Spravochnik po gal'vanopokrytiyam v mashinostroyenii], *Mechanical Engineering*, Moscow, 296 p.
17. Klochko, N. P., & Khrypunov, G. S., Volkova, N. D., Kopach, V. R., Momotenko, A. V., Lyubov, V. N. (2014) Structure and properties of electrodeposited films and film stacks for precursors of chalcopyrite and kesterite solar cells, *Semiconductors*, V. 48, no. 4, P. 521–530.

Поступила в редакцию 20.07 2014 г.